

酸化物薄膜の製造方法、強誘電体薄膜の製造方法、強誘電体薄膜、強誘電体メモリ素子、強誘電体圧電素子

本願では、2002年12月2日に出願された日本特許出願2002-349818の内容がそのまま含まれる。

5

BACKGROUND OF THE INVENTION

近年、PZT、SBT等の強誘電体薄膜や、これを用いた強誘電体キャパシタ、強誘電体メモリ装置等の研究開発が盛んに行われている。強誘電体メモリ装置の構造は1T、1T1C(T:トランジスタ、C:キャパシタ)、2T2C、単純マトリクス型に大別できる。この中で、1T型は構造上キャパシタに内部電界が発生するためリテンション(データ保持)が1ヶ月と短く、半導体一般で要求される10年保証は不可能といわれている。1T1C型、2T2C型は、DRAMと殆ど同じ構成であり、かつ選択用トランジスタを有するために、DRAMの製造技術を生かすことができる。また、1T1C型、2T2C型は、SRAM並みの書き込み速度が実現されるため、現在までに256kbit以下の小容量品が商品化されている。

15

これまで強誘電体材料としては、主に $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)や $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)が用いられている。上記強誘電体材料のうち、特にSBTは結晶化温度が700℃以上と高く、結晶化温度を低減する強誘電体薄膜の形成技術としてMOCVD法といった気相成長技術が検討されている。しかし、再現性等に課題が多く実用化には至っていない。また一般には強誘電体薄膜の形成技術としてゾルゲル法やスパッタ法が用いられている。しかし、特にゾルゲル法の場合、原材料の9割以上がスピコートの際に捨てられてしまっている。

20

また、通常、強誘電体キャパシタは図1に示した加工プロセスによって形成される。

25

まず、予めC-MOSトランジスタ等が形成されたSi基板を用いて、その上部に TiO_x 等の密着層を介してPt電極を形成する。次に、Pt電極上に強誘電体薄膜を上記の薄膜形成技術を用いて形成した後、キャパシタとして残したい部分の上にSiO₂等のマス

ク材料を形成する。その後、主に塩素系ガスを用いた ECR エッチャー等を用いて、
図 1 に示すように加工を行う。

すなわち、図 1 に示す形成技術では、Si ウェハ全面に Pt 電極を形成し、さらに
Pt 電極上に強誘電体薄膜を形成した後、要らない部分を除去するというプロセスを
5 用いている。また、SOG マスク材、強誘電体薄膜、Pt 電極、TiO_x 密着膜を除去する
のに適した各種エッチングガスを用いて強誘電体キャパシタを作成する。すなわち、
従来の形成技術では、付けては削るといった複雑で無駄の多いプロセスを繰り返して、
キャパシタを形成する。また、従来の形成技術では、エッチングの際に、プラ
ズマや加工のダメージによって、強誘電体の特性が劣化してしまうため、ダメージ
10 から特性を回復するための熱処理を施している。

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

本発明の目的は、超臨界状態の原料ガスを用いて、必要最小限の原料ガスで気相成
長させて結晶化温度の低減を図ることにある。また、本発明の他の目的は、予め加工
15 された Pt 電極上にのみ選択的に成長させることで加工プロセスを短縮し、無駄のない
薄膜形成技術を確立することにある。本発明は、超臨界流体を媒体として用いる酸化
物薄膜の製造方法に関するものである。例えば、超臨界流体中に酸化物強誘電体の構
成元素を溶解させたものを原料として用いて強誘電体薄膜を形成することができる。

20 BRIEF DESCRIPTION OF THE SEVERAL VIEWS OF THE DRAWING

図 1 は、従来の強誘電体キャパシタ作製プロセスを示した図。

図 2 は、本発明の実施の形態における、強誘電体キャパシタの構成を示した図。

図 3 は、本発明の実施の形態における、超臨界状態を示す相図。

図 4 は、本発明の実施の形態における、超臨界流体を示す図。

25 図 5 は、本発明の実施の形態における、超臨界流体の物性を示す図。

図 6 は、本発明の実施の形態における、超臨界流体を用いた強誘電体薄膜を形成するための装置を示す図。

図 7 は、本発明の実施の形態における、BLT-BSO 薄膜の表面モフォロジーを示す図。

図 8 は、本発明の実施の形態における、BLT-BSO 薄膜の強誘電性ヒステリシス曲線

5 を示す図。

図 9A および図 9B は、本発明の実施の形態における、BLT-BSO 薄膜の選択成長性を示す断面図。

図 10 は、本発明の実施の形態における、SBT 薄膜の表面モフォロジーを示す図。

図 11 は、本発明の実施の形態における、SBT 薄膜の強誘電性ヒステリシス曲線を示

10 す図。

図 12 は、本発明の実施の形態における、SBT 薄膜の疲労特性を示す図。

図 13A および図 13B は、本発明の実施の形態における、PZTN 薄膜の XRD パターンを示す図。

図 14 は、本発明の実施の形態における、PZTN 薄膜の強誘電性ヒステリシス曲線を

15 示す図。

DETAILED DESCRIPTION OF THE EMBODIMENT

本発明の実施の形態にかかる強誘電体メモリ装置は、予め Si ウェハ上に形成された CMOS トランジスタのソース或いはドレイン電極のどちらかと導通している第 1
20 電極と前記第 1 電極上に形成された強誘電体膜、前記強誘電体膜上に形成された第 2 電極、とを含む。前記第 1 電極、前記強誘電体膜及び前記第 2 電極によって構成されるキャパシタは、予め Si ウェハ上に形成された CMOS トランジスタによって選択動作が行われる。

また、本発明の実施の形態にかかる強誘電体メモリ装置は、予め作りこまれた第
25 3 電極と、前記第 3 電極と交差する方向に配列された第 4 電極と、少なくとも前記第 3 電極と前記第 4 電極との交差領域に配置された強誘電体膜とを、含むものである。

ってもよい。前記第 3 電極、前記強誘電体膜及び前記第 4 電極によって構成されるキャパシタは、マトリクス状に配置されている。

また、前記強誘電体膜は、前記強誘電体構成元素を含む臨界圧力以上、臨界圧力の 4 倍以下の超臨界流体を用いて形成されていてもよい。

5 以下に、本発明に好適な実施の形態について、図面を参照しながらより詳細に説明する。

図 2 は、本実施の形態の強誘電体メモリ装置における、強誘電体キャパシタの一例を示した図である。図 2 に示す強誘電体キャパシタは、超臨界流体を用いて形成した強誘電体膜 101、第 1 電極 102、第 2 電極 103 からなる。第 1 電極 102 及び第 2 電極 103 は、Pt, Ir, Ru 等の貴金属単体または前記貴金属を主体とした複合材料よりなる。第 1 電極 102 や第 2 電極 103 に強誘電体の元素が拡散すると電極と強誘電体膜との界面部に組成ずれを起こしヒステリシスの角型性が低下するため、第 1 電極 102 および第 2 電極 103 には強誘電体の元素が拡散しない緻密性が要求される。第 1 電極 102 および第 2 電極 103 の緻密性を上げるために、質量の重いガスでスパッタ成膜する方法、Y, La 等の酸化物を貴金属電極中に分散させる等の方法がとられる。10 15 半導体基板 104 としては、Si, Ge 等を用いることができる。なお、図 2 においては、基板やその他の強誘電体メモリ装置の構成要素 (MOS トランジスタ等) を省略している。

次に超臨界流体について説明する。物質には図 3 の水の相図に示すような、気相、液相、固相という 3 つの相が知られている。例えば、気相と液相の境目は蒸気圧曲線であり、気相、固相間は昇華曲線、固相、液相間は融解曲線として知られている。20

ところが、蒸気圧曲線に沿って 374℃、214atm で水は臨界状態に達し、この点では気相と液相の密度が 0.315g/cm³ と等しくなり、境目がなくなる。臨界状態より温度あるいは圧力が高くなると、気相と液相の区別がなくなり、流体と呼ばれる状態になる。ここで、臨界状態以上の流体を超臨界流体と呼ぶ。25

本実施の形態で超臨界流体として用いた物質は、図 4 のようなものであり、超臨界流体が持つ物性を纏めたものが図 5 である。

すなわち、超臨界流体とは、密度が液体に近く、粘度は気体に近く、拡散係数は気体よりは小さいものの、液体の約 100 倍と値を有し、熱伝導度は極めて液体に近い状態の物質である。つまり、熱伝導が良好で、拡散が早く、粘性が小さく、液体と同等の密度を有する良好な反応媒体すなわち良好な溶媒として用いることが出来る。5

本実施の形態では、酸化物原料を超臨界流体に溶解塗布することで酸化物薄膜を形成する。この時の酸化物材料には、ITO 等の透明電極酸化物薄膜、ペロブスカイト型や Bi 層状構造強誘電体酸化物薄膜等がある。その中でも特に、本実施の形態は、強誘電体原料を超臨界流体に溶解塗布することで強誘電体薄膜を形成する。

10 溶解塗布の方法としては、強誘電体原料が溶解した超臨界流体に基板を浸漬する方法や、強誘電体原料が溶解した超臨界流体を基板上に噴霧する方法等がある。

また超臨界流体は、前述の図 5 に示したように、気相（臨界圧力付近）から気液相（臨界圧力の約 4 倍付近）と任意の形態に制御して用いることができる。制御パラメータとしては、塗布する基板の温度や反応槽の圧力等を変化させることができる。15

加えて、強誘電体ペロブスカイト構造の元素置換の可否はイオン半径で決まっているため、Si 等の小さな元素を導入するためには、結晶格子を歪める大きな応力が必要とされる。しかし、超臨界状態は加圧環境そのものであり、本実施の形態では Si 等の小さな元素も容易に結晶格子中に導入することができる。

20 また、原料に縮重合による縮重合によるネットワークを有するネットワークを有するゾルゲル溶液を用いた場合、臨界圧力下では縮重合がさらに進行し、縮重合によるネットワークを持たない MOD 溶液の場合は、超臨界流体に溶解はするが、ネットワークが進むことはないなど、原料によって使い分けることができる。

更に、基板上の付着面の表面エネルギーの分布や、材質の違い、及び形状の違い等を利用して部分的に付着したい部位のみに選択的に成長させることができる。25

次に、超臨界流体をして CO₂ を用いた強誘電体薄膜の成膜方法の一例を述べる。ここでは、Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT) という Bi 層状ペロブスカイト結晶のうち、Bi の一部を La

で置換した $(\text{Bi}_{1-2x}, \text{La}_{0.75})\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 結晶に、更に Bi_2SiO_5 (BSO) を BLT:BSO=10:4 で固溶させてなる BLT-BSO 強誘電体結晶を薄膜化した場合について述べる。

第 1 の原料液は、BLT-BSO 強誘電体相の構成金属元素のうち、Bi, Ti 及び O による BIT という Bi 層状ペロブスカイト結晶を形成するため縮重合体を n-ブタノール等の
5 溶媒に無水状態で溶解した溶液である。

第 2 の原料液は、BLT-BSO 強誘電体相の構成金属元素のうち、La 及び Ti による $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 金属酸化物を形成するため縮重合体を n-ブタノール等の溶媒に無水状態で溶解した溶液である。

第 3 の原料液は、BLT-BSO 強誘電体相の構成金属元素のうち、Bi 及び Si による
10 Bi 層状構造常誘電体 BSO 結晶を形成するため縮重合体を n-ブタノール等の溶媒に無水状態で溶解した溶液である。

例えば上記第 1、第 2 及び第 3 の原料溶液を、用いて、BLT-BSO 強誘電体とする場合、
(第 1 の原料溶液) : (第 2 の原料溶液) : (第 3 の原料溶液) = 3.25 : 0.75 : 1.32 に混合して使用した。

15 本混合溶液を、図 6 の構成の超臨界成膜装置の M0 原料容器中に密閉し、混合器に 200ul 導入し、更に 75 気圧に加圧され超臨界状態の CO_2 を充填する。この後、10 分程度、このまま放置した後、チャンバー中に保持された 6 インチ Pt 被覆 Si 基板上に噴霧する。次に、チャンバー中から基板を取り出し、RTA 等を使用して Pt 電極上に形成された BLT-BSO アモルファスを強誘電体薄膜へ結晶化させる。

20 次に本発明の詳細な実施例について説明する。

(実施例 1)

上記溶液を用いて、ウェハ上に 200nm 厚で Pt 電極を形成した 6 インチシリコン基板
上に、上記溶液を 200ul 用いて、厚さ 200nm の BLT-BSO 強誘電体薄膜を形成した。

この時、結晶化条件としては、急速加熱炉 (RTA) を用いて、酸素雰囲気中で 650℃、
25 30min 結晶化させた。

この時の表面及び断面モフォロジーは図 7 のようであった。

次に、BLT-BSO 強誘電体薄膜上部の直径 100 μ m Φ の Pt 上部電極を厚さ 100nm 形成した後、強誘電体特性を評価したところ図 8 のようであった。本例によれば、6 インチウェハ面内で非常に均一な特性を得ることが出来た。

5 これまでは、例えば強誘電体薄膜形成にはゾルゲル溶液を用いたスピンコート法が代表的であるが、スピンコート法では、通常 200nm 厚の強誘電体薄膜を 6 インチウェハに塗布する場合、2000 μ l 程度のゾルゲル溶液を使用するが、本発明では約 1/10 の原料溶液で同様に 200nm 厚の強誘電体薄膜を形成できる。なおこれまでに知られている技術において、液体原料を用いて、これほど高効率に強誘電体薄膜を形成できる技術は存在しなかった。

10 (実施例 2)

次に、幅 1 μ m でエッチング加工された Pt を被覆した Pt/SiO₂/Si 基板上に同一条件で、BLT-BSO 強誘電体薄膜を形成し、更に、同溶液を再度、混合器に 200 μ l 導入し、更に 200 気圧に加圧され超臨界状態の CO₂を用いて、BLT-BSO 強誘電体薄膜を形成した。この時の、薄膜の断面像を図 9A, B に示す。200atmCO₂を用いた場合(図 9A)、
15 Pt の上部のみに薄膜が形成されていることが分かった。75atmCO₂を用いた場合(図 9B)、Pt 基板の加工断面まで被覆されていることが分かった。両者共に、SiO₂上には薄膜は形成されず、Pt 電極上のみに強誘電体を選択成長させることが出来た。このことは、図 5 に示した超臨界流体の物性を応用したものであるといえる。

すなわち、75atmCO₂は、粘度が低く、拡散係数が大きいため、気液相のうち気相成長が支配的であり、Pt 側面にまで薄膜を形成することが出来た。一方、200atmCO₂の場合、粘度は高いが、拡散係数が小さいため、気液相のうち液相成長が支配的となり、Pt の上部のみに形成された。また、従来から SiO₂が疎水性であることは知られていたが、スピンコート法を用いた場合、被覆面に凹凸が存在すると初めに凹部に溶液が溜まるため、SiO₂上への被覆を避けることはできなかったが、超臨界流体
25 は液体の特徴を持つものの気体としての物性が高いため、SiO₂上には付着しなかったものと考えられた。

このことは、図1に示す実際の強誘電体メモリ作製プロセスの強誘電体キャパシタ形成プロセスを大幅に減少させるだけではなく、強誘電体をエッチングせずにキャパシタ形成が出来るため、加工ダメージによる特性劣化をも除去することが出来る画期的な発明である。

5 (実施例3)

次に、他の強誘電体薄膜形成を試みた。本実施例では、SBT 強誘電体の形成を試みた。本実施例では、 SrO 、 Bi_2O_3 、 Ta_2O_5 の各種酸化物原料から SBT 強誘電体薄膜の作製を試みた。各種酸化物粉末をそれぞれモル比で $\text{SrO}:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Ta}_2\text{O}_5=1:1:1$ の割合で混合し、更に SiO_2 を 0.1 モル混合した。混合試料全体から 25g を混合器に入れて、
10 更に 200atm の超臨界状態 CO_2 ガスを封入し、30min 保持し、十分に酸化物原料が溶解した後、Pt を被覆した Si ウェハ上に塗布した。次に、RTA を用いて、酸素雰囲気中で 600℃、60min 焼成した後、その上部に直径 100 μm Φ、厚さ 100nm の Pt 上部電極を形成した後、酸素雰囲気中で、650℃、10min ポストアニールした後、電気特性評価を行った。

15 この時得られた強誘電体薄膜は図 10 の良好な表面モフォロジー及び図 11 の良好なヒステリシス特性を有し、また図 12 のように良好な疲労特性を示した。SBT は結晶化温度が 700℃以上と高く、これまでに 650℃程度で特性を引き出す場合、10 時間以上の長時間アニールが必要であった。特に、良好な強誘電特性を得るために、高い温度を必要としていたが、本例の場合 600℃で 30min という低温、短時間で、
20 良好な特性を引き出すことが出来た。

これは、超臨界流体による気泡の効果である。超臨界流体が溶け込んだ原料溶液は、成膜後には 1atm (大気圧) となるが、炭酸水と同じ原理で、原料溶液中には CO_2 の気泡が多く溶け込んでいる。

このまま、焼成すると液体が固体となり、固体のうちアモルファスから結晶へと
25 変化するが。アモルファス中には前述の気泡が多く含まれている。気泡全体の体積を V として、気泡全体の半径を r とすると、SBT アモルファス中に含まれる気泡の表面エネルギー E は $E=(3V/r) \gamma_0$ (γ_0 は 0K の時の表面エネルギー) である。

つまり、気泡を持たない SBT アモルファスに対し、表面エネルギーE だけ余分の自由エネルギーを有している。ギブスの定理より、全ての反応は自由エネルギーが減少する方向に進むので、本例の気泡を有する SBT アモルファスは気泡を持たない従来の SBT アモルファスに対し、気泡の表面エネルギーE だけ低いエネルギーで、
5 結晶化が進行する。つまり、本発明により結晶化温度が低減する。

(実施例 4)

n-ブタノール溶媒中に Pb:Zr:Ti:Nb=1:0.2:0.6:0.2 の割合で混合された溶質が 10 重量%の割合で含まれるゾルゲル溶液 200ul と 200atm の Xe 超臨界流体を混合器中に入れて、10min 保持した後、Pt 被覆 6 インチ Si ウェハ上に塗布した後、RTA により酸素雰囲気中で、650℃、30min の結晶化を行ない、厚さ 200nm の PZTN 薄膜を形成した。さらに上部に直径 100umΦ、膜厚 100nm の Pt 上部電極を形成し、さらに 650℃、30min のポストアニールを行った後、電気特性を評価した。
10

同時に、上記 n-ブタノール溶媒中に Pb:Zr:Ti:Nb=1:0.2:0.6:0.2 の割合で混合された溶質が 10 重量%の割合で含まれるゾルゲル溶液を用いて、従来のスピンコート法により、PZTN 薄膜を作製した。この時、回転数 3000rpm で、4 回塗布を行い、膜厚 200nm としたが、1 層あたりに要したゾルゲル溶液は 500ul であり、4 層塗布では 2cc を要した。本発明の 10 倍の溶液量が必要であった。結晶化は、RTA により酸素雰囲気中で、650℃、30min の条件で行ない、厚さ 200nm の PZTN 薄膜を形成した。さらに上部に直径 100umΦ、膜厚 100nm の Pt 上部電極を形成し、さらに 650℃、30min のポストアニールを行った後、電気特性を評価した。
15
20

この時の、XRD パターンは図 13A, B のようであった。従来のスピンコート法の場合（図 13A）、650℃では、異相のパイロクロア層のみが得られた。一方、本発明の実施例による、超臨界 Xe 流体を用いた場合（図 13B）、(111) 配向した PZTN 薄膜が得られた。

25 従来のスピンコート法の場合、当然ながら強誘電性ヒステリシスは得られなかったが、本発明の実施例による PZTN 薄膜の場合、図 14 に示すように良好なヒステリ

シス特性が得られた。このことは CO_2 超臨界流体と同様に、Xe 超臨界流体による、結晶化温度低減効果である。

(実施例 5)

5 In_2O_3 酸化物と前述の In_2O_3 酸化物 1mol に対して 3mol% の Sb、及び 1mol% の Si を十分に混合させた後、該混合酸化物の内 10g を混合器に導入した後、200atm の CO_2 を充填し、10min 放置した後、住田光学硝子社製光学ガラス (BaK4) 基板上に塗布した後、酸素雰囲気中、200℃で 20min の熱処理を施したところ、ガラス基板全面に Sb と Si を含んだ In_2O_3 酸化物薄膜が 200nm 膜厚で形成された。この時のシート抵抗値は $10\Omega/\text{cm}^2 \pm 5\%$ であり、波長 $\lambda = 550\text{nm}$ の光に対する透過率は 90%であった。

10 続けて、レジストを In_2O_3 酸化物薄膜全面に塗布した後、にリフトオフを用いて縦横 $100\mu\text{m}$ 間隔に $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の穴を開けた。すなわち、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の穴の開いたレジストマスクを In_2O_3 酸化物薄膜上に形成した。次に、オゾン処理を行ったのち、レジストを除去した。

次に n-ブタノール溶媒中に $\text{Pb}:\text{Zr}:\text{Ti}:\text{Nb} = 1:0.2:0.6:0.2$ の割合で混合された溶質が 10 重量% の割合で含まれるゾルゲル溶液 200ul と 200atm の CO_2 超臨界流体を混合器中に入れて、10min 保持した後、上記、 In_2O_3 酸化物薄膜形成ガラス基板上に塗布を行った後、RTA により酸素雰囲気中で、650℃、30min の結晶化を行ない、厚さ 200nm の PZTN 薄膜を形成した。この時、オゾン処理によってレジストマスク部分よりも表面エネルギーの上昇した $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の部位にのみ PZTN 薄膜が形成された。

20 さらに上部に In_2O_3 酸化物と前述の In_2O_3 酸化物 1mol に対して 3mol% の Sb、及び 1mol% の Si を十分に混合させた後、該混合酸化物の内 10g を混合器に導入した後、200atm の CO_2 を充填し、10min 放置した後、基板全面に塗布し、酸素雰囲気中、200℃で 20min の熱処理を施したところ、PZTN 薄膜上にのみ In_2O_3 酸化物薄膜が 200nm 膜厚で形成された。このことは、PZTN の表面エネルギーが In_2O_3 酸化物薄膜表面よりも高いことが原因である。

すなわち、エッチングプロセスを用いることなく基板上に $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の PZTN 強

誘電体キャパシタを形成することが出来た。

以上に本発明に好適な実施の形態について述べたが、本発明は上述したものに限られず発明の要旨の範囲内において種々の変形態様により実施することができる。以下に例示的に列挙する。

5 1. 酸化物薄膜の製造方法

超臨界流体を媒体として用いることができる。

2. 強誘電体薄膜の製造方法

- 超臨界流体中に酸化物強誘電体の構成元素を溶解させたものを原料として用いることができる。気泡を強誘電体アモルファス中に溶存させた後、当該強誘電体アモルファスを結晶化させることができる。超臨界流体からなる気泡を用いることができる。
- 10 低溶解性元素を超臨界流体中に溶解させた後、溶解物を強誘電体原料中に添加することができる。超臨界圧力から超臨界圧力の4倍の圧力までの超臨界流体を溶媒に用いることができる。予めパターニングされた基板上の材質の違いを利用して、必要な部位にのみ強誘電体薄膜を選択成長させることができる。予めパターニングされた基板上の表面エネルギーの違いを利用して、必要な部位にのみ強誘電体薄膜を選択成長させることができる。予めパターニングされた基板上の形状の違いを利用して、必要な部位にのみ強誘電体薄膜を選択成長させることができる。強誘電体薄膜を電極金属上にのみ形成することができる。強誘電体の構成元素からなるゾルゲル溶液を超臨界流体に溶解した溶媒を用いることができる。強誘電体の構成元素からなる酸化物を超臨
- 20 界流体に溶解した溶液を用いることができる。強誘電体の構成元素からなる酸化物を超臨界流体に溶解した気液相を用いることができる。強誘電体の構成元素からなる酸化物を超臨界流体に溶解した気相を用いることができる。超臨界流体として、 H_2 、 N_2 、 Xe 、 CO_2 、 C_2H_6 、 CH_3OH 、 NH_3 、 H_2O を用いることができる。

3. 強誘電体薄膜、強誘電体メモリ素子、強誘電体圧電素子

強誘電体薄膜は、上記の製造方法を用いて形成され、ペロブスカイト型構造を有していてもよい。強誘電体薄膜は、上記の製造方法を用いて形成され、Bi系層状構造を有していてもよい。強誘電体メモリ素子や強誘電体圧電素子は、上記の強誘電体薄膜を含むことができる。

What is claimed is:

1. 超臨界流体を媒体として用いることを特徴とする酸化物薄膜の製造方法。
2. 超臨界流体中に酸化物強誘電体の構成元素を溶解させたものを原料として用い
5 ることを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。
3. 気泡を強誘電体アモルファス中に溶存させた後、当該強誘電体アモルファスを
結晶化させることを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。
- 10 4. 請求項 3 において、超臨界流体からなる気泡を用いることを特徴とする強誘電
体薄膜の製造方法。
5. 低溶解性元素を超臨界流体中に溶解させた後、溶解物を強誘電体原料中に添加
15 することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。
6. 超臨界圧力から超臨界圧力の 4 倍の圧力までの超臨界流体を溶媒に用いること
を特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。
7. 請求項 2, 3, 5, 6 のいずれかにおいて、予めパターニングされた基板上の材質の
20 違いを利用して、必要な部位にのみ強誘電体薄膜を選択成長させることを特徴
とする強誘電体薄膜の製造方法。
8. 請求項 2, 3, 5, 6 のいずれかにおいて、予めパターニングされた基板上の表面エ
25 ネルギーの違いを利用して、必要な部位にのみ強誘電体薄膜を選択成長させる
ことを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

9. 請求項 2, 3, 5, 6 のいずれかにおいて、予めパターンニングされた基板上の形状の違いを利用して、必要な部位にのみ強誘電体薄膜を選択成長させることを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

5 10. 請求項 2, 3, 5, 6 のいずれかにおいて、強誘電体薄膜を電極金属上にのみ形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法

11. 強誘電体の構成元素からなるゾルゲル溶液を超臨界流体に溶解した溶媒を用いることを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

10

12. 強誘電体の構成元素からなる酸化物を超臨界流体に溶解した溶液を用いることを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

13. 強誘電体の構成元素からなる酸化物を超臨界流体に溶解した気液相を用いることを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

15

14. 強誘電体の構成元素からなる酸化物を超臨界流体に溶解した気相を用いることを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

20 15. 請求項 1, 2, 5, 6, 11~14 のいずれかに記載の超臨界流体として、 H_2 、 N_2 、 Xe 、 CO_2 、 C_2H_6 、 CH_3OH 、 NH_3 、 H_2O を用いることを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

16. 請求項 1~15 のいずれかに記載の製造方法を用いて形成されたペロブスカイト型構造を有する強誘電体薄膜。

25

17. 請求項 1~15 にのいずれかに記載の製造方法を用いて形成された Bi 系層状構造を有する強誘電体薄膜。

18. 請求項 16 および 17 のいずれかに記載の強誘電体薄膜を用いた強誘電体メモリ素子。

5 19. 請求項 16 および 17 のいずれかに記載の強誘電体薄膜を用いた強誘電体圧電素子

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

本発明では、強誘電体膜を超臨界流体を用いて形成する。超臨界流体とは、例えば、強誘電体の構成元素を含む臨界圧力以上、臨界圧力の4倍以下の流体である。